Ueber
Alkylierte Amidobenzolsulfosäuren
und
Metamidophenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

Thor Scheutz,
aus Tranås (Schweden).

Begutachtet von den Herren: Prof. Dr. *A. Werner,*
Prof. Dr. *R. Gnehm.*

ZÜRICH-OBERSTRASS
Druck von Hans Fischer vorm. A. Diggelmann
1901.

Ueber
Alkylierte Amidobenzolsulfosäuren
und
Metamidophenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

Thor Scheutz,
aus Tranås (Schweden).

Begutachtet von den Herren: Prof. Dr. *A. Werner*,
Prof. Dr. *R. Gnehm*.

ZÜRICH-OBERSTRASS
Druck von Hans Fischer vorm. A. Diggelmann
1901.

Dem Andenken meiner Mutter

in

Liebe gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich auf Veranlassung von

Herrn Prof. Dr. **R. Gnehm,**

vom Frühling 1899 bis Frühling 1900 ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten und bleibenden Dank auszusprechen für das stete Interesse und den regen Beistand, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit in so reichem Masse hat zu teil werden lassen.

Ueber

Alkylierte Amidobenzolsulfosäuren

und

Metamidophenole.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0108

Die Amidobenzolsulfosäuren haben im Laufe der Zeit eine weitgehende Bedeutung in der technischen Chemie erlangt. Während die zuerst entdeckte [1]) 1,4 Säure — die sog. *Sulfanilsäure* — eine grosse Rolle in der heutigen Farbstofftechnik als Ausgangsmaterial für Azofarbstoffe spielt, gelangte eine Isomere, das von Laurent dargestellte [2]) 1,3 Derivat, die *Metanilsäure,* in einem andern Zweig der modernen Farbstoffchemie zur Darstellung der prachtvollen Rhodamine und Pyronine zu besonderer Wichtigkeit. Nicht die Metanilsäure direkt, sondern deren Alkylderivate, hauptsächlich Dimethyl- und Diäthyl-Metanilsäure, liefern die Ausgangsmaterialien für die Herstellung der genannten Farbkörper. Dieselben werden im Grossen auf zwei Wegen dargestellt: Durch Sulfurieren der Dialkylaniline oder durch Alkylieren der metanilsauren Salze mit Halogenalkylen. Im Jahre 1887 wurde das erste Rhodaminpatent genommen.[3]) Es handelt zunächst von der Darstellung des einfachsten Rhodamins aus Metamidophenol und Phtalsäureanhydrid. Durch nacherige Alkylierung entstehen neue Derivate. Bald wurde gefunden, dass durch Eintritt höherer Kohlenwasserstoffradikale in die Amido-

[1]) Gerhardt, Ann. 60, 312 (1846).
[2]) J. 1850, 418.
[3]) D. R. P. 44,002, Kl. 22.

gruppe, der Farbenton mit zunehmendem Molekulargewicht der substituierenden Atomgruppen, von Rötlichgelb bis zu den bläulichsten Nüancen von Rot variiert. Hierdurch wurde der Weg gewiesen, auf welchem man verschiedene Nüancen dieser in Schönheit und Fluorescenz mit den Eosinen rivalisierenden, die letzteren aber in Luft- und Lichtbeständigkeit überragenden Farbstoffe erlangen kann. Um ein gelbstichiges Produkt herzustellen, wird entweder unvollständig alkyliert, oder das blausticherige Produkt zur Abspaltung der am Stickstoff haftenden Kohlenstoffradikale höherer Temperatur ausgesetzt [1]; blausticherige Derivate entstehen z. B. aus Alkylphenyl-m-Amidophenol. [2] Die oben erwähnten Dialkylmetanilsäuren, durch Verschmelzen in die Phenole umgewandelt, liefern Tetraalkylrhodamine; [3] auch hat man gefunden, dass das Sulfierungsprodukt von Monoalkylanilin in der Alkalischmelze ein Produkt liefert, das mit Phtalsäureanhydrid gekuppelt, einen ähnlichen Farbstoff gibt. [4]

Der Zweck vorliegender Arbeit ist die Darstellung von Monoalkylmetanilsäure, deren Umwandlung in Monoalkyl-m-Amidophenol, die Darstellung sehr hoch substituierter Derivate: der Alkyl-Benzylmetanilsäure und deren Umwandlung in Phenole. Um zu den letzteren zu gelangen, wurde auch die Nitrierung des Aethyl-Benzylanilins versucht.

---

[1]) D. R. P. Nr. 63,325, Kl. 22.
[2]) „ „ „ „ 46,354, „ „
[3]) „ „ „ „ 44,002, „ „
[4]) „ „ „ „ 48,151, „ „

Zwei Arbeitswege konnten eingeschlagen werden, um Monoalkylmetanilsäuren darzustellen: Alkylierung der Metanilsäure und Sulfurieren der Monoalkylaniline. Der letztere ergab die besten Resultate.

Ueber Alkylierung der Metanilsäure.

Der Weg, durch direktes Alkylieren der Metanilsäure reine Monoalkylverbindungen zu erhalten, bot gleich von Anbeginn wenig Aussicht; die folgenden Versuche wurden daher mehr der allgemeinen Orientierung halber vorgenommen. Die Schwierigkeit, das zweite Wasserstoffatom in der Amidogruppe gegen Acetyl auszutauschen[1]), machte es unmöglich, eine quantitative Untersuchung der Alkylierungsmasse vorzunehmen. Wenn man ferner berücksichtigt, dass aus der Monoalkylmetanilsäure keine Nitrosoverbindung abgeschieden werden kann und dass die Monoalkylmonoacetylmetanilsäure, auf anderem Wege dargestellt[2]), kein besonderes Krystallisationsvermögen besitzt und von einer qualitativen Trennung der Monoalkylverbindungen mittelst Acetylierung gar keine Rede sein konnte, ist es leicht verständlich, wenn diesen Alkylierungsversuchen keine grössere Aufmerksamkeit geschenkt worden ist.

Die Metanilsäure stellte ich in gewöhnlicher Weise durch Sulfurieren des Nitrobenzols und nachheriges Reduzieren dar. Sie krystallisiert in langen, weissen Nadeln. Das Bariumsalz wurde durch Uebersättigung mit Barytwasser und Ausfällung des überschüssigen Bariums mit Kohlensäure hergestellt; die Alkalisalze durch einfaches neutralisieren.

A. Direkte Alkylierung der Metanilsäure.

1) Es wurde zuerst versucht die freie Metanilsäure zu methylieren.

[1]) Siehe Seite 12, Versuch 5.
[2]) „ „ 31.

α 5 g getrocknete Metanilsäure wurden mit 5 g Jodmethyl und 10 g Methylalkohol auf kochendem Wasserbade am Rückflusskühler drei Stunden erhitzt. Es liess sich in der eingeengten Reaktionsmasse kein freies Jod nachweisen (mit Silbernitrat oder Chlor und Stärke). Nach dem Abdestillieren des Alkohols und des Methyljodids wurde reine Metanilsäure zurückgewonnen. Beim Diazotieren mit einer Natriumnitritlösung von bekanntem Gehalt wurden der reinen Säure entsprechende Zahlen erhalten.

β *Alkylieren der freien Metanilsäure unter Druck.* Nach dreistündigem Erhitzen von 5 g getr. Metanilsäure, 5 g Jodmethyl und 15 cm^3 Methylalkohol auf 180° im Rohr, gab die Reaktionsmasse starke Jodreaktion. Der nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile erhaltene Rückstand liess sich nicht diazotieren. Es war also Alkylierung eingetreten.

2) Mit *metanilsauren Salzen* geht die Alkylierung viel rascher vor sich.

α 5 g metanils. Na, 5 g Jodmethyl und 20 cm^3 Methylalkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade $2^1/_2$ Std. erhitzt; dann abdestilliert. Rückstand mit salpetriger Säure behandelt; nach den ersten Tropfen zeigte sich freie salpetrige Säure. Keine Farbenreaktion mit Naphtollösung. Die Alkylierung war also vollständig.

β 5 g metanils. Natrium, 5 g Jodmethyl und 10 g Methylalkohol 5 Std. auf 120° erhitzt. Das Produkt liess sich nicht diazotieren und gab deshalb keine Farbenreaktion mit Naphthollösung. Die Alkylierung war also vollständig.

B. Alkylierungsversuch am Acetylderivat der Metanilsäure.

Darstellung des Acetylderivats.

Die Metanilsäure lässt sich unter den verschiedensten Bedingungen acetylieren. *Eger* [1]) hat metanilsaures Barium bei Wasserbadtemperatur mit Essigsäureanhydrid behandelt. Näheres über das entstandene Produkt gibt er nicht an, wesshalb sein Versuch wiederholt wurde.

1) Scharf getrocknetes, metanils. Barium wird mit dem doppelten Gewicht der berechneten Menge Essigsäureranhydrid 3—4 Std. am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen und, um die überschüssige Essigsäure zu entfernen, mit Alkohol versetzt und beinahe bis zur Trockne eingedampft. Versetzen mit Alkohol und Eindampfen wird so lange wiederholt, bis kein Essigäthergeruch mehr zu bemerken ist. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigt das Produkt bei der Analyse folgende Resultate:

1,4344 g bei 190° getr. Subst.: 0,5840 g $BaSo^4$
$C^{16}H^{16}O^8N^2S^2Ba$, Ber. Ba 24,25 %
Gef. „ 23,96 „

2) Viel leichter geht die Acetylierung bei höherer Temperatur vor sich, z. B. beim einstündigen Erhitzen von metanilsaurem Natrium im Oelbade am Rückflusskühler mit etwas mehr als der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid bei 140°. Die Reaktionsmasse gab, mit Mineralsäure und Natriumnitritlösung in der Kälte versetzt, mit alkal. Naphtollösung keine Farbenreaktion, was beweist, dass keine freie Amidogruppe vorhanden ist.

Analyse.

1,3100 g. Subst.: 50,0 cm^3 $\frac{N}{10}$ NaOH = 0,2300 g CH^3CO
$C^8H^8O^4NSNa$, Ber. CH^3CO 18,14 %
Gef. „ 17,55 %

[1]) B. B. 21, 2580.

Die Bestimmung der Acetylgruppe geschah auf folgende Art: Die Substanz wurde mit dem doppelten Gewicht der berechneten Menge einer 5%-igen alkoholischen Kalilauge am Rückflusskühler auf dem Wasserbade fünf Std. gekocht, mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure versetzt und im Oelbade bei 150° beinahe bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde durch einen Tropftrichter mit ca. 20 cm^3 Wasser versetzt, dann eingedampft und dies 5—6 mal wiederholt bis das abfliessende Destillat keine saure Reaktion mehr gab. Im Gesamtdestillat wurde mit Zehntel normal Natronlösung, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titriert.

3) Beim zehnstündigen Erhitzen von metanilsauren Salzen mit der dreifachen Menge Eisessig auf 140—150° entsteht auch Monoacetylverbindung, was folgende Analyse eines auf diese Weise dargestellten Produktes zeigt. Es wurde das Natriumsalz verwendet.

0.7486 g Subst.: 0.2266 g Na^2SO^4

$C^8H^8O^4NSNa$, Ber. Na 9,70%

Gef. „ 9,80%

Auch gab das Produkt mit Natriumnitrit, Säure und Naphthol keine Farbenreaktion.

4) Die freie Metanilsäure lässt sich, wie folgender Versuch lehrt, nicht acetylieren. Scharf getrocknete Metanilsäure wurde mit der zweifachen Menge Essigsäureanhydrid zehn Std. im Oelbad auf 150° erhitzt. Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Säure lässt sich diazotieren.

5) Versuche, die Diacetylverbindung darzustellen, blieben resultatlos. Selbst nach zehnstündigem Erhitzen der metanilsauren Salze mit der vierfachen der berechneten Menge Essigsäureanhydrid erwies sich das Produkt bei der Analyse stets als Monoacetylverbindung.

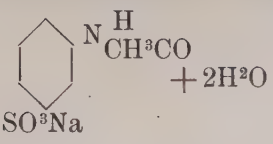
1.4200 g Subst.: 60,0 cm^3 $\frac{N}{10}$ NaOH = 0,258 g CH^3CO

$C^8H^8O^4NSNa$, Ber. 18,01% CH^3CO

Gef. 18,17% CH^3CO

(Diacetylmetanilsaures Na verlangt 30,83 % CH^3CO).

Acetylmetanilsaures Natrium.

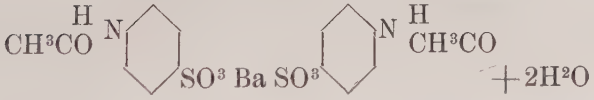


krystallisiert aus Wasser in langen, farblosen Nadeln von dem konstanten Schmelzpunkt 184 bis 185°. Es ist in warmem Wasser äusserst leicht, in kaltem ziemlich leicht, immerhin bedeutend schwerlöslicher als metanilsaures Natrium. Schwerlöslich in Alkohol. Zum Umkrystallisieren eignet sich ausser Wasser auch Eisessig. In Aether ist es unlöslich. Das Krystallwasser verliert es bei 100°.

Analyse.

1) 0,5229 g Subst.: 0,0685 g H^2O.
2) 0,6086 „ „ 0,0809 „ „
$C^8H^8O^4NSNa + 2H^2O$, Ber. 13,19 % H^2O
Gef. [1]) 13,10 und [2]) 13,29 % H^2O
3) 0,4549 g Subst.: 0,1363 g Na^2SO^4
4) 0,5277 „ „ 0,1616 „ „
$C^8H^8O^4NSNa$, Ber. Na = 9,71 %
Gef. [3]) 9,71, [4]) 9,92 %

Acetylmetanilsaures Barium.



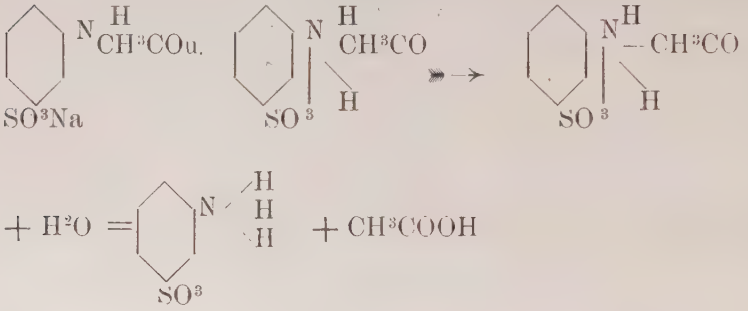
krystallisiert aus der wässerigen Lösung in glänzenden, farblosen Nadeln. Die Löslichkeit in Wasser und anderen Agentien ist dieselbe, wie beim Natriumsalz. Beim Erhitzen zeigt es sich jedoch viel beständiger als dieses. Der Zersetzungspunkt liegt oberhalb 300°.

Analyse:

1) 1,5110 g Subst.: 0,0690 g H^2O
$C^{16}H^{16}O^8N^2S^2Ba + 2H^2O$, Ber. 5,99 % H^2O
Gef. 6,00 „ „

2) 1,0820 g Subst.: 0,4500 g $BaSO^4$
3) 2,6220 „ „ 1,0718 „ „
$C^{16}H^{16}O^8N^2S^2Ba$, Ber. Ba = 24,24 %
Gef. „ = 2) 24,45 3) 24,04 %

Die Acetylmetanilsäure als solche konnte nicht isoliert werden. Wie bereits erwähnt,[1]) lässt sie sich durch Acetylieren der freien Metanilsäure nicht darstellen. Ein Versuch dieselbe aus dem Bariumsalz durch Zersetzung dasselbe mit Schwefelsäure zu erhalten, misslang; hierbei zeigte sich schon in der Kälte, rascher und deutlicher aber beim Erwärmen, Essigsäuregeruch; die freigewordene Metanilsäure fällt aus. Dies gibt eine neue Stütze für die Ansicht, dass die freien Amidosulfosäuren eine von den Salzen verschiedene Konstitution besitzen.



Die als Merkmal auf Acetylierbarkeit dienende Prüfung mittelst Diazotierung und Kuppeln mit alkalischer Naphthollösung verliert dadurch ihre entscheidende Bedeutung, weil die bei der Diazotierung anwendende freie Säure eine Zersetzung herbeiführt. Jedoch zeigt sich, dass die Zersetung bei niedriger Temperatur kaum zu befürchten, bei + 5° nicht merkbar war und da die Diazotierung immer unter solchen Umständen ausgeführt werden muss, ist die Reaktion doch nicht ganz unbrauchbar.

[1]) Siehe Seite 12. Vers. 4.

Alkylierungsversuche mit acetylmetanilsauren Salzen.

1) Offen.

α) Mit Jodmethyl. 10 g acetylmetanilsaures Natrium wurden mit 10 g Jodmethyl und 50 g Methylalkohol am Rückflusskühler vier Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Es liess sich kein freies Jod im Reaktionsgemisch nachweisen; Alkylierung war also nicht eingetreten.

β) Mit Bromäthyl. 10 g acetylmetanilsaures Natrium wurden vier Std. mit 10 g Bromäthyl und 50 g Aethylalkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Im Reaktionsgemisch war kein freies Brom nachweisbar: das Bromäthyl hatte also nicht eingewirkt.

2) Im Rohre.

α) Mit Jodmethyl. 5 g acetylmetanilsaures Natrium und 5 g Jodmethyl wurden mit 10 g Methylalkohol vier Std. im Rohr auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres wurde ein intensiver Geruch von Methylessigäther wahrgenommen. Die Acetylgruppe ist also abgespalten, wie weit aber die Alkylierung gegangen, lässt sich, wie vorher gezeigt,[1]) nicht genau bestimmen.

β) Mit Bromäthyl. 5 g acetylmetanilsaures Natrium wurden mit 5 g Aethylbromid und 10 g Aethylalkohol vier Std. im Rohr bei 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch zeigte Geruch von Essigsäureäthyläther und gab, nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile und in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten reichlich Metanilsäure ab, die als solche durch die Diazotierbarkeit und Abwesenheit an Acetyl erkannt wurde.

Versuche, an Stelle eines Wasserstoffatoms in der Amidogruppe der Metanilsäure ein Atom Natrium einzuführen — ein Verfahren, welches beim freien Aminen gute Dienste gegeben hat, ergaben kein positives Resultat. Weder me-

[1]) Siehe Seite 9.

tallisches Natrium — in Xylolsuspension — noch Natrium-alkoholat — in Alkohollösung — wirken auf metanilsaure Salze oder deren Acetylderivaie ein.

Ueber das Sulfurieren der Monoalkylaniline.

Ueber das Sulfurieren von Monoalkylanilinen sind in der Litteratur nur spärliche Angaben zu finden.

Smyth [1]) unterwirft Methylacetanilid bei 140—150 °, Aethylanilin bei 190 ° der Sulfurierung mit konzentrierter Schwefelsäure. Nähere Beschreibung der Säuren fehlt; desshalb wurde sein Versuch wiederholt, worüber nähere Angaben weiter unten folgen.

Mundelius [2]) erhitzt äthylschwefelsaures Methylanilin auf 210° und bekommt ein Derivat, das vom vorigen verschieden ist.

In keinem Fall ist hierbei konstatiert, dass die Metaverbindung entsteht. Unter Anwendung eines grossen Ueberschusses an hochprozentiger Schwefelsäure und bei möglichst niedriger Temperatur gelangt man ohne Schwierigkeit uud mit guten Ausbeuten zur Metasäure.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich Fabrikprodukte, die sich von einer vorzüglichen Reinheit erwiesen. Das Monomethylanilin destillierte konstant bei 193 ° und gab auf Anilin geprüft, nur sehr schwache Rötung beim Diazotieren und Kuppeln mit Naphtol.

Das Monoäthylanilin destillierte bei 206 ° und gab ebenfalls äusserst schwache Rötung mit Naphtol. Nach vergleichenden colorimetrischen Proben kann es sich höchstens um 0,1 % Anilingehalt handeln.

---

[1]) B. B. 1874, 1237.
[2]) B. B. 1874, 1350.

Das Sulfurieren des Monomethylanilins.

Wie erwähnt, gelang es unter Anwendung sehr starker Schwefelsäure und bei möglichst niedriger Temperatur die Metasulfosäuren aus Monoalkylanilinen zu erhalten. Sie entstehen neben einer isomeren Monosulfosäure, über deren Konstitution mit Sicherheit nichts festgestellt werden konnte, die aber sehr wahrscheinlich der Paraverbindung entspricht. Bei den vielen Sulfierungsversuchen, die mit Monoalkylanilinen ausgeführt wurden, zeigte sich, dass die Ausbeute an Metaverbindung mit steigender Temperatur abnimmt; bei Temperaturen über 150° kann ihre Bildung nicht mehr beobachtet werden, es entsteht ausschliesslich die isomere (tafelförmige) Säure.

Um möglichst hohe Ausbeute an Metaderivat zu erhalten, verfährt man in folgender Weise:

Monomethylanilin wird unter Abkühlung in das Doppelte seines Gewichtes Oleum von 25 % Anhydridgehalt portionsweise eingetragen. Die Temperatur soll 50° nicht übersteigen. Die Dauer des Eintragens erfordert bei guter Abkühlung unter Anwendung von 2- 300 g Monomethylanilin ca. vier Std. Jetzt setzt man die dreifache Menge (auf das angewendete Monomethylanilin bezogen) Oleum von 75 % Anhydridgehalt hinzu, wobei die Temperatur 50° auch nicht übersteigen darf. Das Eintragen dauert ca. zwei Std.; es genügt hierbei Wasserkühlung. Das Ganze wird sich selbst überlassen bis sich eine Probe in alkalischem Wasser klar löst. Dies dauert in der Regel zwei bis drei Tage.

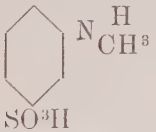
Jetzt wird das Reaktionsprodukt in Eiswasser eingetragen. Selbst bei längerem Stehen, oder bei verschiedenen Verdünnungsgraden der schwefelsauern Lösung, krystallisiert nichts aus. Die überschüssige Schwefelsäure wird mit Bariumkarbonat abgesättigt (die Sulfonsäure soll als solche und nicht als Bariumsalz in Lösung bleiben); d. h. man

neutralisiert, bis eben die Flüssigkeit auf freie Schwefelsäure zu reagieren aufhört. (Hierfür kommen auf 1 Teil angewendetes Monomethylanilin 9,76 Teile Bariumkarbonat). Das Filtrat wird eingedampft. Um die Metasäure von der tafelförmigen Sulfosäure möglichst gut zu trennen, wird die Flüssigkeit auf ein solches Volumen gebracht, dass auf einen Gewichtsteil angewendetes Monomethylanilin 4,0 Teile Wasser kommen. Beim Erkalten krystallisiert der grösste Teil der Metasäure an ihrem nadelförmigen Habitus — ähnlich der Metanilsäure — gut erkennbar. Man dampft wieder etwas ein, lässt stehen, u. s. w. bis die nadelförmige Metasäure mit der tafelförmigen Säure zusammenzukrystallisieren beginnt. Diese Mischkrystalle werden für fraktionierte Krystallisation besonders gesammelt. Die Gesamtausbeute an Metasäure beträgt 35—40 % der berechneten Menge Monosulfosäure.

Die folgenden 60—65 % der Sulfurierungsprodukte krystallisieren dann in gut ausgebildeten Tafeln aus.

Die Bildung einer Polysulfosäure wurde unter diesen Bedingungen nie beobachtet, was durch Titrieren der verschiedenen Fraktionen mit Alkali leicht zu zeigen war.

Erstes Auskrystallisierungsprodukt:
Monomethylmetanilsäure



krystallisiert in langen, weissen Nadeln die kein Krystallwasser enthalten. Die Konstitution geht aus der vollständigen Uebereinstimmung mit der Metanilsäure in Krystallform hervor, sowie auch aus dem Verschmelzen mit Alkali, wobei die Säure ein Metamidophenol gibt, das durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid zu einem Rhodamine umgewandelt wurde.

Die Monomethylmetanilsäure ist unlöslich in Alkohol und Aether, in kaltem Wasser ziemlich löslich, in warmem

Wasser leicht löslich. Sie zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen bei 285—290 ° und ist an der Luft unveränderlich. Die Metanilsäure gibt (wie übrigens auch die Sulfanilsäure) mit Lignin (z. B. mit Holzpapier) eine charakteristische, starke Gelbfärbung, eine Erscheinung, die bei den Salzen dieser Säuren fehlt. Interessant ist, dass diese Reaktion auch bei der Alkylmetanilsäure ausbleibt. Sie ist also sowohl von freier Sulfogruppe, wie von freier Amidogruppe abhängig.

Der Grad ihrer Einbasicität geht aus dem Verhalten beim Titrieren mit Natronlauge hervor:

1,4472 g Subst.: 77,0 $cm^3 \frac{N}{10}$ NaOH = 0,3080 g NaOH

$C^7H^8N.SO^3H$, Ber. 0,3092 g NaOH = 77,3 $cm^3 \frac{N}{10}$ NaOH

Als Indikator wurde Lakmustinktur gebraucht.

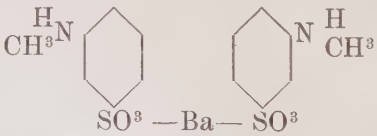
Löslichkeitsbestimmung.

1) 9,7510 g einer bei 15,0 ° gesättigten Lösung enthalten 0,6980 g Trockensubstanz, d. h. 100 Teile einer bei 15 ° gesättigten Lösung enthalten 7,70 Teile Trockensubstanz.

2) 8,9120 g einer bei 15 ° gesättigten Lösung enthielten 0,6266 g Trockensubstanz, d. h. 100 Teile einer bei 15,0 ° gesättigten Lösung enthalten 7,56 Teile Säure.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von *V. Meyer* ausgeführt. [1])

Bariumsalz der Monomethylmetanilsäure



Dargestellt durch Uebersättigen der freien Säure mit Barythydrat und Ausfällen des überschüssigen Bariums mit Kohlensäure.

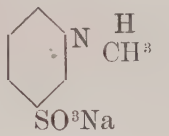
[1]) B. B. 8, p. 998.

Bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Analyse.

0,9564 g Subst.: 0,4364 g $BaSO^4$
0,9584 g Subst.: 0,4356 g Ba SO^4
$C^{14}H^{16}O^6N^2S^2Ba$, Ber. Ba 26,92 %
Gef. Ba 26,83, 26,72 %

Natriumsalz der Monomethylmetanilsäure



Dargestellt durch Neutralisation der freien Säure mit Natronlauge.

Weisses, krystallinisches, in Wasser äusserst leichtlösliches Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Analyse.

0,6877 g Subst.: 0,2301 g Na^2SO^4. — 0,5366 g Subst.: 0,1812 g Na^2SO^4
$C^7H^8O^3NSNa$, Ber. Na 11,00 %
Gef. „ 10,84, 10,94 %

Zweites Auskrystallisierungsprodukt:
Die tafelförmige Säure.

$$C^6H^4 \begin{cases} NH(CH^3) \\ SO^3H \end{cases}$$

krystallisiert, wasserfrei, in weissen, meistens ziemlich grossen Tafeln, die der Sulfanilsäure ähnlich sind.

Sie lässt sich, ohne das Aussehen zu verändern, in der Luft bis auf 200 ° erhitzen und zeigt in reinem Zustande den Zersetzungspunkt 244 °.

Die Behauptung, dass es sich um eine Monosulfosäure des Monomethylanilins handelt, wird durch die Titration mit Natronlauge bewiesen, welche äusserst scharf ausgeführt werden kann.

a) 0,9130 g Subst.: 49,0 cm³ $\frac{N}{10}$NaOH

b) 0,7660 g Subst.: 41,0 cm³ $\frac{N}{10}$NaOH

$C^7H^9O^3NS$, Ber. NaOH *a)* 0,1953 g *b)* 0,1636 g

Gef. „ *a)* 0,1960 „ *b)* 0,1640 „

Die Säure ist in warmem Wasser leicht, in kaltem bedeutend schwerer löslich. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Die Löslichkeitsverhältnisse für Wasser gehen aus folgenden Bestimmungen hervor:

3,4730 g einer bei 13,0° gesättigten Lösung gaben 0,7660 g Trockensubstanz.

6,7560 g einer bei 13,0° gesättigten Lösung gaben 1,5000 g Trockensubst.

100 Teile Wasser lösen also bei 13,0° 28,40 (Mittel) Teile Säure auf.

Natriumsalz. $C^6H^4NH(CH^3)SO^3Na + 3H^2O$ krystallisiert mit 3 Mol. Wasser in weissen Tafeln. Ziemlich leicht löslich in warmem wie in kaltem Wasser, doch immerhin bedeutend schwerer löslich als die Salze der Metasäure; die Säuren selbst verhalten sich, wie erwähnt, umgekehrt, (die Metasäure ist schwerlöslich). Beim Erhitzen, ist das Natriumsalz, wie alle diese Salze, relativ beständig; es zersetzt sich erst über 200°. Das Krystallwasser geht bei 110—120° weg.

0,3900 g wasserfr. Subst.: 0,1337 g Na^2SO^4 0,4857 g wasserfr. Subst.: 0,1620 g Na^2SO^4

$C^7H^8O^3NSNa$, Ber.: Na 11,01 %

Gef.: „ 11,10 und 10,81 %

0,4890 g Subst.: 0,0990 g H^2O bei 130° — 0,6090 g Subst.: 0.1230 gH^3O (130°)

$C^7H^8O^3NSNa + 3H^2O$, Ber.: H^2O: 20,53 %

Gef.: „ 20,25 und 20,20 %

Bariumsalz. $[C^6H^4NH(CH^3)SO^3]^2Ba + H^2O$ krystallisiert aus Wasser in weissen Tafeln, die ein Mol. Wasser enthalten. Etwas schwerlöslicher als das Natriumsalz und wie dieses unlöslich in Alkohol, Aether etc.

0,6238 g wasserfr. Subst. 0,2822 g $BaSO^4$
0,8031 „ „ „ 0,3657 „ „
$C^{14}H^{16}O^6N^2S^2Ba$, Ber.: Ba 26,90 %
Gef.: „ 26,60 und 26,77 %
0,8668 g Subst.: 0,0288 g H^2O — 0,9872 g Subst.
0,0330 g H^2O
$C^{14}H^{16}O^6N^2S^2Ba + H^2O$, Ber.: H^2O 3,41 %
Gef.: „ 3,43 und 3,34 %

Von den übrigen Salzen dieser Säure krystallisiert das *Bleisalz* in Tafeln, die durch Zusammenkrystallisieren warzenförmige Gruppen bilden und deren dunkle Farbe durch Umkrystallisieren nicht vollständig zu vertreiben ist. Das *Calciumsalz* ist dem Bariumsalz ähnlich.

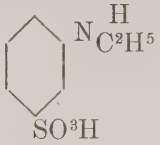
Sulfurieren des Monoäthylanilins.

Das Sulfurieren wurde in derselben Weise wie beim Monomethylanilin ausgeführt. Z. B. 100 g Monoäthylanilin in 200 g (in 1 l fassendem Rundkolben) Oleum von 25 % Anhydridgehalt unter Abkühlung portionsweise (während zwei Std.) eingetragen. Man fügt jetzt 300 g Oleum von 75—80 % Anhydridgehalt zu (ca eine Std.). Die Temperatur soll während dem ganzen Sulfurierungsprozess 50° C. nicht übersteigen. Einige Tage, d. h. bis zur Alkalilöslichkeit, sich selbst bei Zimmertemperatur überlassen. In 1 l Wasser eingetragen. Beim Stehen krystallisiert jetzt die Metasäure fast vollständig aus und ist durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht zu reinigen. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als beim Methylderivat d. h. 45—50 % der theoretischen Menge. (Die Ursache der höheren Ausbeute beim Aethylderivat liegt wahrscheinlich darin, dass die Temperatur beim Sulfurieren von Aethylanilin viel leichter niedrig zu halten ist, als beim Methylanilin).

Die Mutterlauge wird behufs Neutralisation der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat (bis die Flüssigkeit eben aufhört auf Schwefelsäure zu reagieren) versetzt, von Bariumsulfat abfitriert und eingedampft. Die tafelförmige Säure fällt aus. Ausbeute 50—55 %.

Erstes Auskrystallisationsprodukt:

Monoäthylmetanilsäure.



krystallisiert, wie das Methylderivat, aus der wässerigen Lösung in schneeweissen, schönen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich, in Wasser schwerer löslich, als das Methylderivat.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergaben:

1) 22,5223 g einer bei 17,1° C. gesättigten Lösung enthielten 0,4740 g Trockensubst., d. h. bei 17,1° lösen 100 Teile Wasser 2,15 Teile Säure.

2) 9,5120 g einer bei 13,0° gesättigten Lösung gaben 0,1900 g Trockensnbst., d. h. in 100 Teilen Wasser lösen sich bei 13,0° 2,03 Teile der Säure auf.

Beim Erhitzen ist die Säure relativ beständig, unterhalb 200° wird ihr Aussehen an der Luft, auch beim längeren Erhitzen kaum verändert. Sie zersetzt sich ohne vorher zu schmelzen bei 294°.

Bestimmung der Affinitätskonstante.

Zur Bestimmung der Affinitätskonstante wurde die Leitfähigkeit des Natriumsalzes und die der freien Säure bei der Verdünnung $v = 32$ und 1024 gemessen.

1) Leitfähigkeit des äthylmetanils. Natrium.

v	u
32	67.8
1024	78.5

Hieraus ergibt sich die Leitfähigkeit der freien Säure bei unendlicher Verdünnung = 67,8 + 12,3 — 44,5 + 320,5 = 356,1 bezw. 78,5 + 2,4 — 44,5 + 320,5 = 356,9 oder im Mittel 356,5, wo 44,5 die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriums, 320,5 die des Wasserstoffs und 12,3, bezw. 2,4 der Unterschied in der Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei v (d. h. 32, resp. 1024) und unendliche Verdünnung,[1]) vorstellt.

2) Leitfähigkeit der Aethylmetanilsäure.

v	u	K
32	24.60	0.0159
1024	116.33	0.0158
∞	356.5	(von oben)

K ist nach der *Ostwald*'schen Formel

$$\frac{u_v^2 | u^2{}_\infty}{(1 - u_v u_\infty) v} \cdot 100 = K, \text{ berechnet.}$$

Die Affinitätskonstante der Metanilsäure ist von *Ostwald* zur K = 0,0185 bestimmt worden.[2]) Durch den Eintritt der Aethylgruppe ist also dieselbe ein wenig heruntergedrückt.

Die Löslichkeit der Säure ist durch dieselbe Veränderung erheblich erhöht worden. Während 100 Teile einer bei 15° gesättigten Lösung von Metanilsäure 1,485 Teile Säure enthielt,[3]) ist bei der äthylsubstituierten Säure dieselbe Zahl = 2,15.

Monoäthylamidoazobenzolmonosulfosäure.

Mit Diazobenzol kuppeln diese substituierten Metanilsäuren, wenn deren Natriumsalze in einer essigsauren Diazobenzollösung langsam eingetragen werden. Die Azoverbindung des Aethylderivates

[1]) Vergl. *W. Ostwald*, Ztschr. für physik. Chemie 1888, p. 840.
[2]) „ „ „ „ „ „ „ 1889, p. 406.
[3]) *Schmitt*, Ann. 120, p. 164.

bildet ein in Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht lösliches, gelbes Pulver. In Benzol ist es schwer löslich, in Aether beinahe unlöslich. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether kann es durch Umkrystallisieren in schönen, mikroskopischen Nadeln gewonnen werden, die sich bei ca. 165° ohne vorheriges Schmelzen, unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Die Reinheit der Aethylmetanilsäure geht aus folgender Titration hervor:

1) 0,3602 g Subst.: 8,9 cm^3 $\frac{N}{5}$ NaOH
2) 0,1900 „ „ 9,25 „ $\frac{N}{10}$ „

$C^8H^{10}N.SO^3H$, Ber. NaOH [1]) 0,0716 g, [2]) 0,0378
Gef. „ [1]) 0,0712 „ [2]) 0,0370

Von den Salzen dieser Säure sei erwähnt das

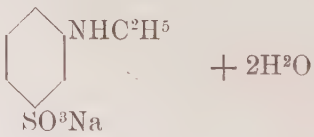
Bariumsalz. $[C^6H^4NH(C^2H^5)SO^3]^2Ba$

ist äusserst löslich in Wasser und bildet beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung eine krystallinische Masse von nadelförmiger Struktur. Wegen der Leichtlöslichkeit konnte bei diesem Salze keine Krystallwasserbestimmung gemacht werden.

Analyse.

0,9962 g getr. Subst.: 0,4288 g $BaSO^4$
0,9958 g Subst.: 0,4264 g $BaSO^4$
$C^{16}H^{20}O^6N^2S^2Ba$, Ber. Ba = 25,51 %
Gef. „ 25,31 und 25,18 %.

Natriumsalz.



$+ 2H^2O$

ist wie das vorige, ein in Wasser spielend leicht lösliches Salz, unterscheidet sich aber von diesem und denjenigen der Methylmetanilsäure dadurch, dass es aus der wässer-

igen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol und Aether in wunderschönen, silberglänzenden, weissen Blättchen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, ausgefällt werden kann.

Analyse.

0,8842 g getr. Subst.: 0,2730 g Na^2SO^4
$C^8H^{10}O^3NSNa + 2H^2O$, Ber. Na 10,31 %
Gef. „ 10,00 „
1,0304 g Subst.: 0,1462 g H^2O (120° C.) — 1,0940 g Subst.: 0,1560 g H^2O (120° C.)
$C^8H^{10}O^3NSNa + 2H^2O$, Ber. H^2O 13,97 %
Gef. „ 14,20 und 14,26 %

Zweites Krystallisationsprodukt:
Die tafelförmige Säure.

$C^5H^4NH(C^2H^5)SO^3H$ ist in ihrem Aussehen und Verhalten dem vorher beschriebenen, analogen Methylderivat gleich, aber etwas schwerer löslich, als dieses,

1) 3,8810 g einer bei 13° gesät. Lösg. 0,3700 g Trcksbst.
2) 7,3030 „ „ „ „ „ „ 0,6800 „ „

Ber. 100 Teile Wasser lösen bei 13° [1]) 10,53, [2]) 10,30 Teile Säure.

Die Säure krystallisiert wasserfrei. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 258° C.

Affinitätskonstante.

1) Leitfähigkeit des Natriumsalzes.

v	u
32	67.8
1024	76.6

Wie bei der Aethylmetanilsäure angegeben ist,[1]) lässt sich hieraus die Leitfähigkeit der freien Säure bei unendlicher Verdünnung berechnen. Es ergibt im Mittel $u_\infty = 355,5$.

2) Leitfähigkeit der Säure.

[1]) S. Seite 25.

v	u	K
32	21,7	0,0124
1024	107,0	0,0126
∞	355,5	

Die Affinitätskonstante der Sulfanilsäure ist K = 0.0581, die der Ortho-Amidobenzolsulfosäure K = 0,330.[1])

Die Konstante der *Mundelius*'schen Säure (Methylanilinsulfosäure $C^6H^4\begin{cases}NHCH^3\\SO^3H\end{cases}$) [2]) ist von *Ebersbach* zu 0,0665 bestimmt worden.[3]) Hierdurch wird es noch wahrscheinlicher, dass die von mir dargestellte tafelförmige Säure ein Paraderivat bildet, die *Mundelius*'sche Säure aber eine Orthosäure darstellt. In allen Fällen tritt bei der Substitution eine Erniedrigung in der Affinitätskonstante ein, folgendermassen:

Metanilsäure: K = 0,0185, Aethylderivat: K = 0,01585
Sulfanilsäure: K = 0,0581, „ K = 0,0125
O.-Amidobenzolsulfosäure: K = 0,330, Methylderivat: K = 0,0665.

Titration.

1) 1,0460 g Subst.: 52,0 $cm^3 \frac{N}{10}$ NaOH, 2) 0,2461 g Substanz, 12,0 $cm^3 \frac{N}{10}$ NaOH

$C^8H^{10}NSO^3H$ Ber. 1) 0,2080 g NaOH, 2) 0,0489 g NaOH
Gef. 0,2080 „ „ 0,0480 „ „

Natriumsalz. $C^6H^4NH(C^2H^5)SO^3Na + 3H^2O$ krystallisiert aus der wässerigen Lösung in gut ausgebildeten Tafeln oder Prismen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Kann durch Zusatz von Alkohol in grossen Krystallen erhalten werden. In Wasser leicht löslich, doch schwerer als das vorig. Salz. Beim Erhitzen bis 150° beständig.

[2]) *W. Ostwald*, Zeitschr f. phys. Chem. 1889, p. 106.
[3]) B. B. 7, 1350, siehe auch diese Abhandlung p. 17.
[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1893, p. 609.

Analyse.

0,4224 g Subst.: 0,1390 g Na^2SO^4
$C^8H^{10}O^3NSNa$, Ber. Na 10,32 %
Gef. „ 10,66 „
0,5663 g Subst.: 0,1137 g H^2O
$C^8H^{10}O^3NSNa + 3H^2O$, Ber. H^2O 19,50 %
Gef. „ 19,62 „

Bariumsalz. $[C^6H^4NH(C^2H^5)SO^3]^2$ Ba + $2H^2O$ bildet schöne, wasserhelle Tafeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse.

0,5297 g Subst.: 0,2275 g $BaSO^4$
1,4486 „ „ 0,6210 „ „
$C^{16}H^{20}O^6N^2S^2Ba$, Ber. Ba 25,51 %
Gef. „ 25,26 und 25,21 %
0,2909 g Subst.: 0,0182 g H^2O — 0,5652 g Subst: 0,0355 g H^2O
$C^{16}H^{20}O^5N^2S^2Ba + 2H^2O$, Ber. H^2O = 6,28 %
Gef. „ „ 6,28 „

Silbersalz. $C^6H^4NH(C^2H^5)SO^3Ag + H^2O$ wurde erhalten durch Umsetzen des Bariumsalzes mit Silbersulfat und Eindampfen der sehr verdünnten Lösung unter Lichtabschluss.

Das Salz bildet graue, glänzende, krystallinische Tafeln, welche in Wasser sehwer löslich sind.

Analyse.

0,3078 g Subst.: 0,1564 g Ag^2SO^4
$C^8H^{10}O^3NSAg$, Ber. Ag 35,91 %
Gef. „ 36,00 „
0,3238 g Subst.: 0,0160 g H^2O (135° C.)
$C^8H^{10}O^3NSAg + H^2O$, Ber. H^2O 5,53 %
Gef. „ 5,20 „

Sulfurieren der Alkylaniline bei höherer Temperatur.

Dass bei Anwendung von höherer Temperatur und eines nicht so grossen Ueberschusses an Schwefelsäure, die Bildung von Metasulfosäure vollständig ausbleibt, geht aus den *Smyth*'schen Versuchen [1]) genügend deutlich hervor. Um aber konstatieren zu können, ob diejenige Säure, welche *Smyth* dargestellt hat, mit meiner tafelförmigen Säure identisch ist, oder nicht, wurde der Versuch nach dessen Angaben wiederholt.

Monomethylanilin und Monoäthylanilin (*Smyth* hat um eines reinen Produktes sicher zu sein, das Acetylderivat desselben angewandt, welches sich bei der von ihm eingehaltenen Temperatur zersetzt; bei dem hohen Grad von Reinheit, bei denen die alkylierten Aniline heutzutage in den Handel kommen, können diese direkt verwendet werden) wurden mit dem dreifachen ihres Gewichtes Monohydrat versetzt und im Oelbade erhitzt. Monomethylanilin auf 140—150°, Aethylanilin auf 190°. Erst nach mehreren Tagen war die Sulfurierung vollendet. Die Masse in Wasser eingetragen, die überschüssige Schwefelsäure mit Bariumkarbonat neutralisiert, Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigen eine überraschende Aehnlichkeit mit der oben beschriebenen, tafelförmigen Säure, und in der That sind beide identisch; die freien Säuren sind wasserfrei. Von den Bariumsalzen krystallisiert das auf den verschiedenen Wegen bereitete Methylderivat mit *einem*, das Aethylderivat aber mit *zwei* Molekeln Krystallwasser. Die Zersetzungstemperatur der Aethylderivate war nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei Produkten beiderlei Provenienz ca. 258°. Krystallformen der Säure und deren

[1]) B. B. 1874, p. 1237.

Salze sind dieselben, ebenso die Löslichkeit. Beide Säuren können als vollständig identisch bezeichnet werden. [1])

Sulfurierung vom Acetylderivat der Monoalkylaniline.

20 g Acetmonomethylanilin werden unter äusserlicher Kühlung in 60 g Oleum von 25% Anhydridgehalt langsam eingetragen und während drei Std. auf dem Wasserbade erhitzt; das Reaktionsprodukt wird in Eiswasser gegossen und mit Bariumkarbonat gesättigt. Das Bariumsalz konnte wegen seiner Leichtlöslichkeit nicht in Krystallen erhalten werden; es hinterblieb beim Eindampfen als syrupähnliche Masse. Aus dem Bariumsalze wurde die freie Säure durch Schwefelsäure in glänzenden, weissen Nadeln erhalten, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Nach Abspaltung der Acetylgruppe mit konzentrierter Salzsäure (mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt, nachher die überschüssige Salzsäure vertrieben) krystallisiert die Säure in Nädelchen, die mit der oben erwähnten Monomethylmetanilsäure identisch sind; in der Alkalischmelze lieferte sie ein Phenol, das beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid ein Rhodamin gibt. Es ist also die Metaverbindung entstanden.

[1]) Untersuchungen über die Konstitution dieser Säure werden von anderer Seite fortgesetzt.

Ueber Alkyl-Benzyl-Metanilsäure und deren Salze.

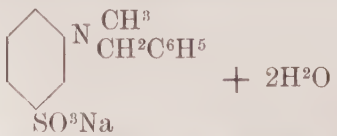
Benzylchlorid wirkt auf die monoalkylmetanilsauren Salze bei Gegenwart einer geeigneten Base wie $Ba(OH)^2$ oder NaOH ziemlich leicht, unter Bildung von Benzylderivaten, ein. Die Bariumsalze haben den Vorteil besseren Krystallisationsvermögens. Will man aber die entstehende Alkyl-Benzylverbindung der Alkalischmelze unterwerfen, so braucht man zweckmässig Natronhydrat.

Benzylieren von monomethyl-metanilsaurem Natron.

50 g monomethylmetanilsaures Na werden in 100 cm^3 Wasser gelöst, mit 25 g Benzylchlorid versetzt und in einem Kölbchen auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt, 25 g einer Natronlösung 1:2 in mehreren kleinen Portionen zugefügt, wobei man, wenn der Inhalt sich zu sehr erhitzen würde, nötigenfalls äusserlich abkühlt. Die Temperatur soll 80° nicht übersteigen.

Wenn keine zwei Schichten mehr wahrzunehmen sind, wird Dampf durchgeleitet um noch vorhandenes Benzylchlorid abzutreiben. (Die Flüssigkeit wird mit Natronhydrat neutralisiert, wenn sie sauer reagiert und erkalten gelassen). Es scheidet sich das Natriumsalz der Methylbenzyl-m-benzolsulfosäure in kleinen, glänzenden Blättchen, oder wenn das Auskrystallisieren recht langsam und in verdünnten Lösungen vor sich geht, in Nadeln ab.

Methyl-benzyl-metanilsaures Natrium



$+ 2H^2O$

enthält, so wie es aus dem Reaktionsgemisch auskrystallisiert, noch Kochsalz, welches sich durch Behandeln des

Trockenrückstandes mit absolutem Alkohol entfernen lässt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Natriumsalz beim Erkalten körnig aus.

Das Salz ist in Wasser, wie in organischen Lösungsmitteln löslich und hat, wenn es aus einer verdünnten, wässerigen Lösung krystallisiert, eine an die Metanilsäure erinnernde Krystallform. Es enthält dann 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse.

0,6172 g wasserfr. Subst.: 0,1494 g Na^2SO^4
0,6473 „ „ „ 0,1564 „ „
$C^{13}H^{12}O^3NSNa$, Ber. Na 7,69 %
Gef. „ 7,84 und 7,82 %
0,6904 g Subst.: 0.0732 g H^2O — 0,7248 g Subst.: 0,0797 g H^2O
$C^{13}H^{12}O^3NSNa + 2H^2O$, Ber. H^2O 10,74 %
Gef. „ 10,60 und 10,72 %

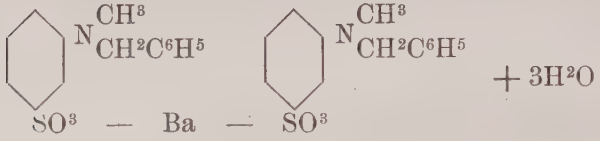
In vollkommen reinem Zustand ist das Salz beim Erhitzen auf nicht zu hohe Temperaturen beständig, Verunreinigungen aber, z. B. Zersetzungsprodukte des Benzylchlorids, vermindern das Krystallisationsvermögen und machen es beim Erhitzen zerfliessend.

Benzylieren von monomethylmetanilsaurem Barium.

Das Bariumsalz der Monomethyl-Metanilsäure wird in der fünffachen Menge Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylchlorid, z. B. $^2/_3$ des Gewichts des Bariumsalzes, versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Jetzt wird, während einer Stunde eine heisse Lösung von Bariumhydrat ($^1/_2$ des Gewichts des angewendeten methylmetanilsauren Bariums von kryst. Barythydrat in seiner zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst und filtriert) portionsweise hinzugefügt. Nachher wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade er-

hitzt. Das Benzylchlorid, das vorher als ein Oel auf der Flüssigkeit lag, ist verschwunden und die Reaktion beendigt. Ueberschüssiges Benzylchlorid wird durch Wasserdampf weggetrieben, zum Ausfällen des überschüssigen Bariumhydroxyds sofort Kohlensäure eingeleitet und dann heiss filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das Bariumsalz der Methyl-Benzyl-Metanilsäure in glänzenden, weissen Schuppen aus, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser leicht zu reinigen sind.

Methyl-benzylmetanilsaures Barium

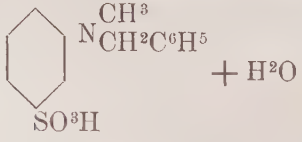


krystallisiert aus der heissen Lösung in schuppenähnlichen Krystallen, beim langsamen Ausfallen (in der Kälte) in Nadeln. Das schöne, weisse Aussehen der Krystalle wird durch Erhitzen bis auf 150° nicht verändert.

Analyse.

0,9194 g getr. Subst.: 0,3190 g $BaSO^4$
0,9087 „ „ „ 0,3140 „ „
$C^{28}H^{28}O^6N^2S^2Ba$, Ber. Ba 19,90 %
Gef. „ 20,57 und 20,32 %
0,9920 g Subst.: 0,0720 g H^2O (120°)
0,9703 „ „ 0,0713 „ „ „
$C^{28}H^{28}O^6N^2S^2Ba + 3H^2O$, Ber.: H^2O 7,26 %
Gef.: „ 7,25 und 7,34 %

Methyl-Benzyl-Metanilsäure



lässt sich aus dem Bariumsalz mittelst Schwefelsäure darstellen.

Bildet weisse Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind, als die Monomethylmetanilsäure. Bei der Einführung des Benzylrestes wird also die Löslichkeit der Säure und der Salze verringert.

Löslichkeitsbestimmung.

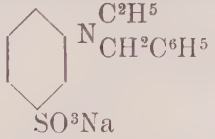
1,8550 g einer bei 98,5° C. (Spkt. des Wassers bei 720 mm) gesättigten Lösung gaben 0,4555 g Trockensubstanz, d. h. 100 Teile Wasser lösen bei 98,5° 32,55 Teile Säure auf. Die Säure lässt sich, wie gewöhnlich, mit Natron titrieren.

0,4315 g Subst.: 15,5 $cm^3 \frac{N}{10}$ NaOH
$C^{14}H^{14}NSO^3H$, Ber. NaOH 0,0623 g
Gef. „ 0,0620 „
0,5293 g Subst.: 0,0340 g H^2O
$C^{14}H^{15}O^3NS + H^2O$, Ber. H^2O 6,10 %
Gef. „ 6,44 %

Benzylieren von äthyl-metanilsaurem Natrium

geschieht in derselben Weise wie beim Methylderivat. Man hat darauf zu achten, dass kein Ueberschuss an Alkali zugesetzt wird, so dass das Reaktionsgemisch besser nach beendigter Benzylierung schwach sauer reagiert (man neutralisiert dann mit Natronlauge); die Temperatur soll beim Benzylieren nicht über 80° steigen. Gut krystallisiert erhält man das Salz, wenn die Flüssigkeit in eine gesättigte Kochsalzlösung gegossen wird (500 cm^3 Salzlösung auf 100 g angewendetes Salz).

Aethyl-benzyl-metanilsaures Natron,



aus dem kochsalzhaltigen Krystallbrei durch Extraktion

mit Alkohol rein dargestellt, ist im Aussehen ähnlich dem Methylderivat.

Analyse:

0,3797 g Subst.: 0,0872 g Na^2SO^4
0,5086 „ „ 0,1209 „ „
$C^{15}H^{16}O^3NSNa$, Ber. Na 7,34 %
Gef. „ 7,43 und 7,52 %

Das Salz ist löslich in Wasser, in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, jedoch etwas schwerer löslich, als das analoge Methylderivat.

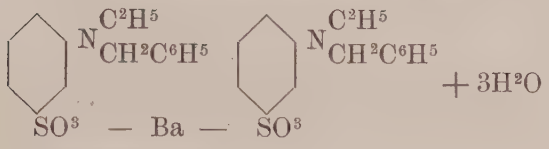
Ein Versuch, aus diesem Salz die freie Säure in analysierbarem Zustand zu erhalten, schlug fehl. Beim Versetzen einer Lösung des Natriumsalzes in Wasser mit Mineralsäuren fällt eine ölige Masse aus, die nicht in Krystallen zu erhalten war.

Benzylieren von äthylmetanilsaurem Barium.

Weil das äthyl-benzyl-metanilsaure Barium sehr schwer löslich ist, hat man bei der Darstellung einige Abweichungen von dem beim Methylderivat angegebenen Darstellungsverfahren zu treffen. Man verfährt zweckmässig wie folgt:

20 g monoäthylmetanilsaures Barium werden in 100 cm^2 Wasser gelöst, mit 12 g Benzylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Eine heiss filtrierte Lösung von 10 g krystallisiertem Barythydrat in 100 cm^3 Wasser wird während einer Stunde portionenweise zugesetzt. Nacher drei Stunden auf dem Wasserbade weiter erhitzen. Das Bariumsalz der Aethyl-Benzylmetanilsäure, wie erwähnt, äusserst schwer löslich, fällt jetzt körnig aus. Ueberschüssiges Benzylchlorid mit Wasserdampf abtreiben. Erkalten lassen und filtrieren: das Bariumsalz gut ausgewaschen.

Aethyl-Benzyl-metanilsaures Barium.



Die oben erwähnte, während dem Prozess erhaltene körnige Ausscheidung zeigt unter dem Mikroskop wunderschöne, wasserklare Tafeln und Prismen die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Aus Wasser krystallisiert das Salz beim Erkalten in nadelförmigen Prismen. Es ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Löslichkeitsbestimmung.

24,1920 g einer bei 98,5 ° (Spekt. des Wassers bei 720 mm) gesättigten Lösung gaben 0,0688 g Trockensubstanz, d. h. 100 Teile Wasser lösen bei 98,5 ° 0.285 Teile des Salzes auf.

Analyse.

0,2628 g Subst.: (mit Soda + Kaliumnitrat zersetzt) 0,1612 g $BaSO^4$, 0,4722 g Subst.: 0,1500 g $BaSO^4$

$C^{30}H^{32}O^6N^2S^2Ba$, Ber. 8,49 %, Ba 19,11 %

Gef. 8,42 „ „ 18,68 %

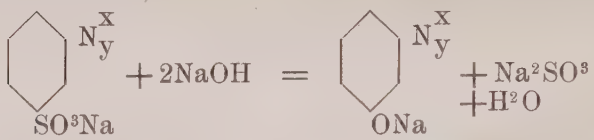
1,0336 g Subst.: 0,0734 g H^2O

$C^{30}H^{32}O^6N^2S^2Ba + 3H^2O$, Ber. H^2O 7,04 %

Gef. „ 7,16 %

Ueber alkylierte Metamidophenole.

Durch Verschmelzen mit Alkali lassen sich die alkylierten Metanilsäuren resp. deren Alkalisalze nach der Gleichung:



in die entsprechenden Amidophenole überführen. Durch Eintritt der Alkylreste in die Amidogruppe wird jedoch die Ausführung dieser Reaktion beträchtlich verlangsamt. Während die Metanilsäure selbst durch einstündiges Erhitzen auf 270° mit der dreifachen Menge Natron in das Amidophenol übergeht, erfordern Monomethyl- und Aethylmetanilsäure viel länger dauerndes Schmelzen.

Auch sind die Alkylderivate viel empfindlicher gegen hohe Temperaturen als das Amidophenol, wesshalb der Reinheit und der Ausbeute wegen, die Arbeit bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt werden muss, sei es auch, dass dadurch die Schmelze dann noch mehr verlängert werde. Die Anwendung von Natron gegenüber Kali bedingt verdoppelte Einwirkungsdauer.

Darstellung von Monomethyl-m-Amidophenol.

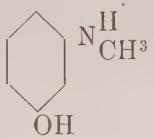
Unter den verschiedenen Verschmelzungsversuchen habe ich folgende Arbeitsweise am zweckmässigsten gefunden:

150 g zerschlagenes Kali werden unter Zusatz von 15 cm^3 Wasser unterhalb 200° C. geschmolzen; darauf 50 g getrocknete Monomethylmetanilsäure langsam (während einer halben Stunde) in kleinen Portionen bei ca. 200° eingetragen unter stetem, gutem Umrühren (von Hand mit der Thermometerhülse). Ist alles eingetragen, so setzt man

das Rührwerk ein, bedeckt den Tigel mit einem gut schliessenden Deckel und erhitzt, während das Rührwerk marschiert, acht Std. auf 200 bis 220°. Die braune Masse welche jetzt beinahe festgeworden ist, lässt man erkalten, schlägt den erstarrten Inhalt heraus, pulverisiert und löst in heissem Wasser auf (ca. $^1/_2$ l). Sofort wird jetzt die klare Lösung mit Salzsäure angesäuert und die freigemachte schweflige Säure durch Kochen vertrieben. Nach dem Erkalten wird mit Bikarbonat übersättigt nnd mit Aether extrahiert.

Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibt ein braun gefärbtes, zähflüssiges Oel, das allmählich zu einer gelbbraunen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

Monomethyl-m-Amidophenol



bildet, wenn es der Vacuumdestillation unterworfen wird, ein wasserklares, allmählich erstarrendes Oel. Bei einem Druck von 12 mm Hg destilliert es bei 170°C. Durch wiederholtes Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure unter Eiskühlung, bekommt man es in Form eines weissen Krystallpulvers, das jedoch schon bei niedriger Temperatur schmolz.

0,1067 g Subst.: 11,5 cm^3 N 710 mm H g, 19° C.

C^7H^9ON, Ber. N 11,38%

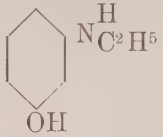
Gef. „ 11,48 „

Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid gibt das Monomethyl-m-Amidophenol ein gelblich-rotes Rhodamin.

In heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol st das Amidophenol löslich, in Essigäther besonders leicht, in Ligroin schwer löslich.

Versuche, die Salze des Amidophenols in krystallisierbarem Zustande darzustellen, blieben resultatlos. Beim Eindampfen einer mit der berechneten Menge Schwefelsäure, bezw. Salzsäure versetzten Lösung des Amidophenols blieb nur eine syrupähnliche Masse zurück.

Monoäthyl-m-Amidophenol.



Die Alkalischmelze wird unter denselben Bedingungen wie beim Methylderivat ausgeführt. 10 Teile Monoäthylmetanilsäure wurden in 30 Teile Kali und mit 1 Teil Wasser bei 200° eingetragen und bei fortwährendem Rühren acht Stunden auf 200 bis 220° erhitzt.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze pulverisiert, in Wasser gelöst (eventuell filtriert) mit Salzsäure angesäuert, die Lösung zum Vertreiben der schwefligen Säure gekocht, mit Bikarbonat neutralisiert und nach dem Erkalten mit Aether extrahiert. Ausbeute 50—60 % der Theorie.

Monoäthyl-m-Amidophenol bildet, nach Vertreiben des Lösungsmittels, ein dunkelbraunes, allmählich erstarrendes Oel. Durch Destillation im Vacuum ist es vollkommen farblos zu bekommen. Bei wiederholtem Auflösen in Natronlauge und Ausfällen mit Schwefelsäure lässt es sich in ein weisses Krystallpulver überführen, das bei 62° C. schmilzt und beim Destillieren ein wasserklares, schnell erstarrendes Oel bildet.

Bei einem Druck von 12 mm Hg destilliert Monoäthyl-m-Amidophenol bei 176° C.

Analyse.

0.1770 g Subst.: 16,2 cm^3 N, 13,5° C., 730 mm Hg
0,0929 „ „ 8,6 „ „ 17° C., 720 mm Hg

$C^8H^{11}ON$, Ber. N 10,22 %
Gef. „ 10,34 und 10,27 %

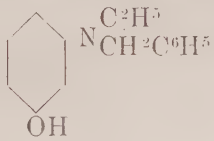
Die Salze dieses Amidophenols sind spielend leicht löslich.

Mit Phtalsäureanhydrid gibt es Diäthylrhodamin, einen gelbstichigen, roten Farbstoff, der weiter unten näher beschrieben ist.

Das Aethylderivat ist in Wasser etwas schwerer löslich als das Methyl-m-Amidophenol. Aus heissem Wasser scheidet es sich beim Abkühlen ölig aus, oder, beim langsamen Erkalten in kreuzförmigen, farblosen, mikroskopischen Krystallen.

Das Monoäthyl-m-Amidophenol ist in Ligroin schwer löslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol leicht löslich, in Chloroform und Essigäther spielend leicht löslich.

Aethyl-Benzyl-m-Amidophenol.



Bei der Darstellung dieses Amidophenols empfiehlt sich eine etwas höhere Schmelz-Temperatur, als bei den monoalkylierten Derivaten; das Alkali schien nicht, oder äusserst langsam, bei Temperaturen unter 240° einzuwirken. Eine zu hohe Temperatur ist schädlich, weil dann Zersetzung eintritt, wobei reichlich graue Dämpfe entweichen. Ueber 260° soll die Temperatur nie steigen.

100 g Kali wurden gepulvert und mit 10 cm^3 Wasser zusammengeschmolzen, sodann 35 g äthyl-benzylmetanilsaures Natron in kleinen Portionen bei 230—240° unter gutem Umrühren eingetragen (wobei man jeweils mit einem neuen Zusatz wartet, bis die vorige Portion sich gelöst hat). Dauer ca. eine Stunde. Jetzt wird eine Stunde auf 240—250° unter stetem Umrühren (was am besten

von Hand gemacht wird) erhitzt. Die eigentliche Reaktion findet in diesem Stadium statt. Am Ende wird die Temperatur kurze Zeit auf 260° gesteigert.

Nach dem Erkalten wird die Schmelze pulverisiert, in Wasser gelöst, filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich das in Wasser schwer lösliche Aethyl-Benzyl-m-Amidophenol ölig an der Oberfläche ab; es wird gesammelt und zur Reinigung mit Aether extrahiert. Nach Vertreiben des Aethers bleibt das Amidophenol als zähflüssiges, braungefärbtes Oel, welches allmählich erstarrt, zurück. Behufs Gewinnung von dem, in der sauren Flüssigkeit gelösten Amidophenol wird die Lösung zur Vertreibung der schwefligen Säure gekocht, mit Bikarbonat gesättigt und mit Aether extrahiert.

Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie.

Das Aethyl-Benzyl-m-Amidophenol ist in den gewöhnlichen Agentien Aether, Alkohol, Benzol, Essigäther, Chloroform löslich, besonders leicht löslich in den beiden letzteren. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

Mit Phtalsäureanhydrid liefert es ein prachtvoll fluorescierendes, ziemlich blaustichiges Rhodamin.

Analyse.

0,1490 g Subst.: 8,0 cm^3 N, 15° C., 726 mm Hg

$C^{15}H^{17}ON$, Ber. N 6,17%

Gef. „ 6,02%

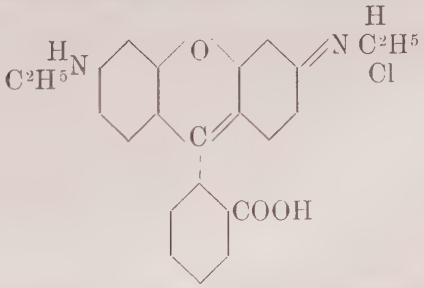
Ueber Aethyl- und Aethylbenzyl-Rhodamin.

Die Phtaleïne der Alkyl-Metamidophenole finden unter dem Namen Rhodamin Anwendung zum Färben von tierischen, wie von vegetabilischen Fasern. Reinheit und Feuer der Färbungen, sowie die prachtvolle Fluorescenz kommen besonders auf Seide zur Geltung.

Schon früher wurde erwähnt, dass die Nüance mit zunehmendem Molekulargewicht der substituierenden Atomgruppen von gelblichrot ins blaurot variiert. Das Tetraäthylrhodamin, dessen salzsaures Salz unter dem Namen Rhodamin B in den Handel kommt, weist sich schon als ziemlich blaustichig aus, welche Eigenschaft noch stärker bei dem, an der Carboxylgruppe alkylierten Derivat hervortritt.

Von den hier dargestellten Rhodaminen konnte vorausgesehen werden, dass das Monoäthyl-m-Amidophenolphtaleïn sich gelbstichig, das Aethyl-Benzylderivat dagegen blaustichig erweisen werde. Die Erfahrung hat diese Vermuthungen bestätigt.

Phtaleïn des Monoäthyl-m-Amidophenols,



wird zweckmässig in folgender Weise dargestellt:

20 g Monoäthyl-m-Amidophenol werden mit 24 g Phtalsäureanhydrid in einem Kolben im Oelbade auf 180° erhitzt, bis die Schmelze fest wird. Dies dauert ca. acht Std. Es enthält jetzt das in Wasser unlösliche Phtalat

des Phtaleïns, welches in Alkohol löslich ist und daraus in Krystallblättchen erhalten werden kann. Um es aber in eine zum Färben geeignete, wasserlösliche Form überzuführen, wird der Inhalt des Kolbens fein gepulvert, mit sehr verdünntem Ammoniak (100 cm³ konzentriert [25 %] Ammoniak und 500 cm³ Wasser) digeriert, zuerst zwölf Std. in der Kälte, nacher ebenso lange auf dem Wasserbade. Hierbei zersetzt sich das Phtalat, die Phtalsäure geht als Ammoniumsalz in Lösung, während die Farbbase intakt bleibt. Man löst dieselbe, nach gutem Auswaschen mit heissem Wasser, durch wiederholtes Extrahieren auf dem Wasserbade mit sehr verdünnter Salzsäure (ca 1 %). Beim Erkalten dieser letzteren Auszüge scheidet sich das salzsaure Salz des Diäthylrhodamins in grünglänzenden, prächtig schimmernden Nadeln ab. Die letzten Reste werden durch Aussalzen erhalten.

Die Farbbase löst sich farblos, aber schwer in Benzol auf. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich. In Aether unlöslich. Die Salze lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung rot. In Wasser lösen sie sich mit roter Farbe. Die Lösung zeigt besonders bei stärkerer Verdünnung eine starke orangegelbe Fluorescenz die auch in alkoholischer Lösung bemerkbar ist. Von Zinkstaub wird die wässerige Lösung entfärbt.

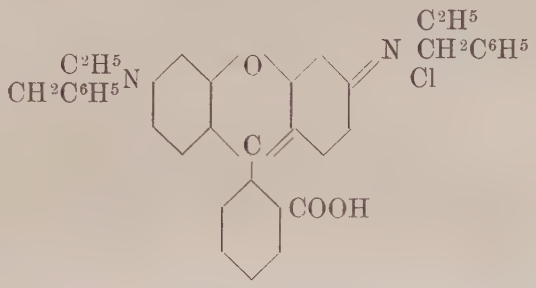
Auf Seide gibt der Farbstoff aus schwach essigsaurem Bad ein prachtvoll fluorescierendes Rosa.

Für die Analyse wurde die Farbbase mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet.

0,3016 g Subst.: 20,0 cm³ N, 727,4 mm Hg, 18,5° C.
0,3040 „ „ 20,5 „ „ 720 mm Hg, 20,0° C.
$C^{24}H^{24}O^3N^2$, Ber. N 7,27 %
Gef. „ 7,28 und 7,26 %

Das in den Handel gelangende Rhodamin 6 G ist wahrscheinlich zum grössten Teil ein an der Carboxylgruppe alkyliertes Derivat obigen Diäthylrhodamins.

Phtaleïn des Aethyl-Benzyl-m-Amidophenols,
dessen Chlorhydrat die Formel:



besitzt, wird folgendermassen dargestellt:

10 g Aethyl-Benzyl-m-Amidophenol werden mit 12 g Phtalsäureanhydrid sechs Std. im Oelbade bei 170—180° erhitzt. Die grünglänzende, krystallinisch erstarrende Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, mit 10 g fein gepulvertem Ammoncarbonat innig gemischt und mit 100 cm³ Toluol bei 70° längere Zeit (ca. ein Tag) extrahiert. Das Phtalat der Farbbase wird dadurch zerlegt und sie selbst geht in das Toluol. Es wird abfiltriert, mit wenig Toluol nachgewaschen und das Verfahren wiederholt. Mit heisser Salzsäure entzieht man das Rhodamin der Toluollösung. Beim Erkalten scheidet sich das Aethyl-Benzyl-Rhodamin als braunrotes, grünglänzendes Pulver ab, welches sich schwer in Wasser mit carmoisinroter Farbe löst, in Alkohol dagegen leicht löslich ist. Diese Lösungen zeigen eine prächtige, gelbe Fluorescenz. Die freie Base (durch Verdunsten der Toluollösung erhalten) löst sich beinahe farblos in Benzol und Toluol, leichter in Alkohol und mit Rosafärbung auf. Konzentr. Schwefelsäure gibt eine gelbe Lösung.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Salze in Wasser, benutzt man beim Färben am besten die verdünnte alkoholische Lösung. Aus dem schwach angesäuerten Bade gibt das Aethyl-Benzylrhodamin auf Seide schöne, carmoisinrote Töne, welche die Fluorescenz der wässerigen

Lösung besitzen. Diese Färbung scheint auch lichtbeständig zu sein.

Die Farbbase gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0620 g Subst.: 2,8 cm^3 N 714 mm Hg, 14° C.

$C^{38}H^{34}O^3N^2$, Ber. N 4,94 %

Gef. „ 4,96 „

Ueber die Nitrierung des Aethyl-Benzyl-Anilins.

Bei der Nitrierung verhalten sich die alkylierten Aniline sehr verschieden. So gibt Monoäthylanilin ein Gemisch von Meta- und Para-Derivat[1]) (mit Meta in überwiegender Menge), Dimethyl- und Aethylanilin hauptsächlich Metaderivat,[2]) Benzylidenanilin einheitlich Paraverbindung.[3]) Es war desswegen schwer vorauszusehen, ob sich das Aethyl-Benzylanilin wie ein Homologes des Dimethylanilins verhalten würde, oder analog wie sein verwandtes, das Benzyliden-Anilin. Wenn aber das erstere der Fall wäre, die Nitrogruppe also in der Metastellung einträte, wäre ja eine zweite Darstellungsmethode für die Alkyl-Benzyl-m-Amidophenole gegeben im Reduzieren, Diazotieren und nacherigem Verkochen des Alkyl-Benzyl-m-Nitro-Anilins.

Das zur Anwendung kommende Aethyl-Benzylanilin war ein Fabrikprodukt, ein braunes, ziemlich dickflüssiges Oel; destilliert bei gewöhnlicher Temperatur nicht ohne, wenigstens teilweise, Zersetzung. Im Vacuum destilliert es konstant bei einem Druck von 29 mm bei 196—197 ° C. und liefert dann ein farbloses, oder schwach gelblich gefärbtes Oel. Es gab keine Anilinreaktion und erwies sich überhaupt als rein.

Die Nitrierung wurde folgendermassen ausgeführt:

50 g Aethyl-Benzylanilin wurden langsam in 1000 g gewöhnlich konzentrierte (66 °) Schwefelsäure eingetragen

[1]) *Nölting & Stricker*, B. B. 19, pag 546.
[2]) *Groll*, B. B. 19, pag. 198 (1886).
[3]) B. B. 27, pag. 222 R. (1894).

(nicht schneller als bis die im ersten Moment gebildeten Klumpen sich wieder auflösten). Die klare Lösung wurde von aussen auf 0° abgekühlt und mit einer Mischung von 23 g Salpetersäure (Berechn. 1 Mol.) von 65 % HNO^3 Gehalt (Spez. Gew. 1.400) und 150 g konz. H^2SO^4 die ebenfalls auf 0° abgekühlt war, so langsam versetzt, dass die Temperatur + 5° C. nicht überstieg. Das Ganze wurde sechs bis acht Std. sich selbst überlassen. Die gelbbraune Lösung wurde in 2 l Eiswasser eingetragen und mit fein gepulverter Krystallsoda neutralisiert. Es scheidet sich hierbei ein braunroter Körper ab, der während des Neutralisierens allmählich gesammelt wurde. Eine Farbenveränderung in der Ausscheidung oder sonst etwas, das auf eine Nichteinheitlichkeit des ausgeschiedenen Körpers deuten könnte, wurde nicht beobachtet. Derselbe wurde mit Aether extrahiert. Beim Stehen schieden sich aus der eingeengten ätherischen Lösung ziemlich grosse, warzenförmige, rote Krystalle aus, die aber ihre Mutterlauge hartnäckig zurückhielten.

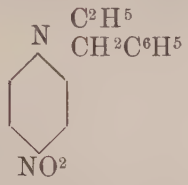
Die Analyse ergab:
0,2466 g Subst.: 24,0 cm^3 N, 16° C., 710,5 mm Hg
0,2796 „ „ 26,8 „ „ 13° C., 720 „ „
$C^{15}H^{16}O^2N^2$, Ber. N 10,94 %
Gef. „ 10,83 und 10,75 %

Diese Nitroverbindung ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung (auch nicht im Vacuum) destillierbar. Sie ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser sehr schwer löslich.

Mit Zinn und Salzsäure in der alkoholischen Lösung reduziert, giebt sie eine ölige Base, welche mit Phtalsäureanhydrid kein Rhodamin liefert wodurch ein Metaderivat ausgeschlossen wird.

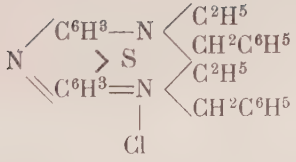
Analog wie Dimethyl-p-phenylendiamin gibt sie, mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in der salzsauren

Lösung einen blauen Farbstoff,[1]) was dafür spricht, dass obiger Nitroverbindung folgende Formel zuzuschreiben ist:



Da auf diesem Wege keine Meta-Amidophenole zu gewinnen waren, wurden die Untersuchungen nicht weiter fortgesetzt.

[1])



(Dieser Farbstoff wurde nicht isoliert).

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Ueber Alkylierung der Metanilsäure und Acetylderivat derselben	9
„ Sulfurieren der Monoalkylaniline	17
„ Sulfurieren von Acetylderivat der Monoalkylaniline	31
„ Alkyl-Benzyl-Metanilsäure und deren Salze	32
„ Alkylierte Metamidophenole	38
„ Aethyl- und Aethyl-Benzyl-Rhodamin	43
„ Nitrierung von Aetyl-Benzyl-Anilin	47